



(11) EP 1 125 968 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.08.2001 Patentblatt 2001/34

(51) Int Cl.7: C08J 5/18, B32B 27/36

(21) Anmeldenummer: 01102793.5

(22) Anmeldetag: 09.02.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Crass, Günther
65232 Taunusstein (DE)
- Oberländer, Klaus
65207 Wiesbaden (DE)
- Kern, Ulrich, Dr.
55218 Ingelheim (DE)

(30) Priorität: 19.02.2000 DE 10007673

(71) Anmelder: Mitsubishi Polyester Film GmbH
65203 Wiesbaden (DE)

(74) Vertreter: Schweitzer, Klaus, Dr. Dipl.-Chem. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek
Industriepark Kalle-Albert
Gebäude H391
Rheingastrasse 190
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Murschall, Ursula, Dr.
55283 Nierstein (DE)

(54) Weiss-opake, UV-stabilisierte Folie mit niedriger Transparenz aus einem kristallisierbaren Thermoplasten

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine weiß-opake, UV-stabilisierte Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält. Sie enthält zusätzlich mindestens Bariumsulfat, mindestens einen UV-Stabilisator und mindestens einen optischen Aufheller, wobei das Bariumsulfat und/oder der optische Aufheller und/oder der UV-Stabilisator entweder direkt beim Rohstoffhersteller in den Thermoplasten eingearbeitet oder als Masterbatch bei der Folienherstellung

zudosiert werden. Die erfindungsgemäße Folie eignet sich besonders für Innenraumverkleidungen, für den Messebau und Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium und in Lebensmittelanwendungen, aber auch für Außenanwendungen, wie z.B. für Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor, Lichtwerbepprofile und im Verkehrssektor.

EP 1 125 968 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine weiß-opake, UV-stabilisierte Folie mit niedriger Transparenz aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm liegt. Die Folie enthält mindestens Bariumsulfat, mindestens einen optischen Aufheller sowie einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und zeichnet sich durch eine gute Verstreckbarkeit, durch eine niedrige Transparenz sowie sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

[0002] Opake Folien mit einer Dicke zwischen 10 und 500 µm sind hinreichend bekannt. Alle bekannten Folien enthalten weder UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel noch optische Aufheller, so daß sich weder die Folien noch daraus gefertigte Artikel für Außenanwendungen eignen. Bei Außenanwendungen zeigen diese Folien bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus des Thermoplasten durch Sonnenlicht.

[0003] In der EP-A-O 620 245 sind Folien beschrieben, die hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität verbessert sind. Diese Folien enthalten Antioxidationsmittel, welche geeignet sind, in der Folie gebildete Radikale abzufangen und gebildetes Peroxid abzubauen. Ein Vorschlag, wie die UV-Stabilität solcher Folien zu verbessern sei, ist dieser Schrift jedoch nicht zu entnehmen.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine weiß-opake Folie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm bereitzustellen, die neben einer guten Verstreckbarkeit, guten mechanischen sowie optischen Eigenschaften, einer niedrigen Gelbzahl vor allem eine hohe UV-Stabilität aufweist und einen hohen Lichtschutz bietet.

[0005] Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, daß die Folien durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so daß sich die Folien für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen. Insbesondere sollen die Folien bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödung oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, daß die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich durchläßt.

[0006] Zu den guten optischen Eigenschaften zählen beispielsweise eine homogene, streifenfreie Einfärbung über die gesamte Folienlänge und Folienbreite, eine niedrige Lichttransmission/Transparenz ($\leq 40\%$), ein akzeptabler Oberflächenglanz (≥ 10), sowie eine niedrige Gelbzahl (dickenabhängig, ≤ 45 bei 250 µm-Folien und ≤ 20 bei 50 µm Folien).

[0007] Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem ein hoher E-Modul ($E_{MD} \geq 3300 \text{ N/mm}^2$; $E_{TD} \geq 4200 \text{ N/mm}^2$) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD $\geq 120 \text{ N/mm}^2$; in TD $\geq 170 \text{ N/mm}^2$) und gute Reißdehnungswerte in Längs- und in Querrichtung (in MD $\geq 120\%$; in TD $\geq 50\%$).

[0008] Zu der guten Verstreckbarkeit zählt, daß sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren läßt.

[0009] Darüber hinaus sollte die erfindungsgemäße Folie rezyklierbar sein, d.h. daß während der Folienherstellung im laufenden Betrieb anfallendes Verschnittmaterial wieder als Regenerat in den Produktionsbetrieb zurückgeschleust werden kann, insbesondere ohne Verlust der optischen und der mechanischen Eigenschaften der Folie, damit sie beispielsweise auch für Innenanwendungen und im Messebau eingesetzt werden kann.

[0010] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine weiß-opake Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie mindestens Bariumsulfat als Pigment, mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und mindestens einen optischen Aufheller enthält.

[0011] Die Folie gemäß der Erfindung enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

[0012] Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbarem Thermoplasten

- kristallisierbare Homopolymere;
- kristallisierbare Copolymere;
- kristallisierbare Compounds;
- kristallisierbares Rezyklat und
- andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

[0013] Die Folie gemäß der Erfindung kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein, und sie kann mit diversen Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet sein.

[0014] Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, der zweckmäßigerweise über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Menge an UV-Stabilisator vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

[0015] Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens Bariumsulfat als Pigment, wobei die Menge an Pigment vorzugsweise im Bereich zwischen 0,2 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Vorzugsweise wird das Bariumsulfat über die sogenannte Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung dem Thermoplasten zudosiert.

[0016] Die Folie enthält mindestens einen optischen Aufheller, wobei der optische Aufheller in Mengen im Bereich von 10 bis 50.000 ppm, insbesondere von 20 bis 30.000 ppm, besonders bevorzugt von 50 bis 25.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, eingesetzt wird. Vorzugsweise wird auch der optische Aufheller über die sogenannte Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung dem Thermoplasten zudosiert.

[0017] Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

[0018] Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

[0019] Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

[0020] In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

[0021] Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

[0022] UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für weiß-opake Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für weiß-opake Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %, des UV-Lichts im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d.h. sich nicht in Spaltprodukte zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

[0023] Als weiteres Additiv enthält die erfindungsgemäße Folie einen optischen Aufheller. Die erfindungsgemäßen optischen Aufheller sind in der Lage, UV-Strahlen im Bereich von 360 bis 380 nm zu absorbieren und als längerwelliges, sichtbares blauviolett Licht wieder abzugeben.

[0024] Erfindungsgemäß geeignete optische Aufheller sind Bis-benzoxazole, Phenylcumarine und Bis-sterylbiphenyle, insbesondere Phenylcumarine, besonders bevorzugt sind Triazin-phenylcumarine, die unter der Produktbezeichnung \otimes Tinopal bei Ciba-Geigy, Basel, Schweiz, erhältlich sind, oder \otimes Hostalux KS (Clariant, Deutschland) sowie \otimes Eastobrite OB-1 (Eastman).

[0025] Sofern zweckmäßig, können neben dem optischen Aufheller auch noch in Polyester lösliche blaue Farbstoffe zugesetzt werden. Als geeignete blaue Farbstoffe haben sich Kobaltblau, Ultramarinblau und Anthrachinonfarbstoffe, insbesondere Sudanblau 2 (BASF, Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland) erwiesen.

[0026] Die blauen Farbstoffe werden in Mengen von 10 bis 10.000 ppm, insbesondere 20 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, eingesetzt.

[0027] Es war völlig überraschend, daß der Einsatz der oben genannten Additivkombination aus Bariumsulfat, UV-Stabilisator, optischem Aufheller und gegebenenfalls blauen Farbstoffen in den Folien zu dem gewünschten Ergebnis führte. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über ein Antioxidanz zu erreichen, hätte jedoch nach Bewitterung festgestellt, daß die Folie schnell gelb wird.

[0028] Vor dem Hintergrund, daß UV-Stabilisatoren, die das UV-Licht absorbieren und somit Schutz bieten, hätte der Fachmann wohl handelsübliche UV-Stabilisatoren eingesetzt. Dabei hätte er festgestellt, daß

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 und 240

°C zersetzt oder ausgast

- er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator einarbeiten muß, damit das UV-Licht ausreichend absorbiert wird und damit die Folie nicht geschädigt wird.

5 **[0029]** Bei diesen hohen Konzentrationen hätte er festgestellt, daß die Folie schon nach der Herstellung gelb ist, bei Gelbzahlunterschieden (YID) um die 25. Des weiteren hätte er festgestellt, daß die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Beim Verstrecken der Folie hätte er ungewöhnliche Probleme bekommen wie

- Abrisse wegen mangelnder Festigkeit, d.h. E-Modul
- 10 - Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt
- Walzenablagerungen vom UV-Stabilisator, was zur Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften (schlechte Trübung, Klebedefekt, inhomogene Oberfläche) führt
- Ablagerungen in Streck- und Fixierrahmen, die auf die Folie tropfen.

15 **[0030]** Daher war es mehr als überraschend, daß bereits mit niedrigen Konzentrationen der erfindungsgemäßen Kombination ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, daß sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz aufgrund der synergistischen Wirkung der Additive

- der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht-stabilisierten Folie nicht erhöht, sondern erniedrigt, d.h. die Folie ist weißer;
- 20 - keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen einstellten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat;
- sich die UV-stabilisierte Folie durch eine hervorragende Streckbarkeit auszeichnet, so daß sie verfahrenssicher und stabil auf »high speed film lines« bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktions sicher hergestellt werden kann.

[0031] Damit ist die erfindungsgemäße weiß-opake Folie auch wirtschaftlich rentabel.

[0032] Des weiteren ist sehr überraschend, daß auch das Folienverschnittmaterial als Regenerat wieder für die Folienproduktion einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

30 **[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform werden gefällte Bariumsulfat-Typen eingesetzt. Gefälltes Bariumsulfat erhält man aus Bariumsalzen und Sulfaten oder Schwefelsäure als feinteiliges farbloses Pulver, dessen Korngröße durch die Fällungsbedingungen zu steuern ist. Gefällte Bariumsulfate können nach den üblichen Verfahren, die in Kunststoff-Journal 8, Nr. 10, 30-36 und Nr. 11, 36-31 (1974) beschrieben sind, hergestellt werden.

[0034] Die Menge an Bariumsulfat beträgt zweckmäßigerweise 0,2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Thermoplasten.

35 **[0035]** Die mittlere Teilchengröße des Bariumsulfats ist relativ klein und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 3 µm (Sedigraphmethode). Die Dichte des verwendeten Bariumsulfates liegt zwischen 4 und 5 g/cm³.

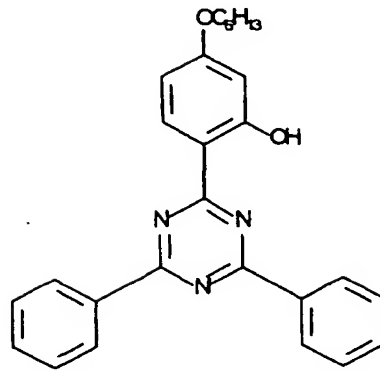
[0036] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat sowie 1 bis 25 Gew.-% gefälltes Bariumsulfat, zweckmäßigerweise mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 1 µm, wobei ® Blanc fixe XR-HX oder Blanc fixe HXH von der Firma Sachtleben Chemie besonders bevorzugt wird.

40 **[0037]** Des weiteren enthält die erfindungsgemäße Folie vorzugsweise 10 bis 50.000 ppm eines optischen Aufhellers, der in dem kristallisierbaren Thermoplasten löslich ist, wobei Triazin-phenylcumarin, das unter der Produktbezeichnung Tinopal (Ciba-Geigy, Basel, Schweiz) erhältlich ist, oder Hostalux KS (Clariant GmbH) sowie Eastobrite OB-1 (Eastman) besonders bevorzugt sind.

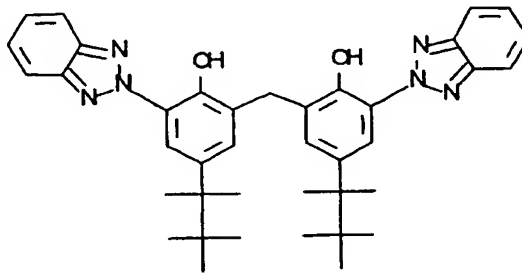
45 **[0038]** Ferner enthält die erfindungsgemäße Folie in ihrer besonders bevorzugten Ausführungsform 0,01 bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol der Formel:

50

55



oder 0,1 bis 5,0 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol der Formel:



jeweils bezogen auf das Gewicht des Thermoplasten.

[0039] In einer weiteren Ausführungsform können auch Mischungen der genannten UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem der bevorzugten UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtmenge an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Thermoplasten, liegt.

[0040] Der Oberflächenglanz der erfindungsgemäßen weiß-opaken Folie, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°) ist größer/gleich 10, vorzugsweise größer/gleich 15.

[0041] Die Lichttransmission (Transparenz) der erfindungsgemäßen weiß-opaken Folie, gemessen nach ASTM-D 1003, ist kleiner/gleich 30 %, vorzugsweise kleiner/gleich 25 %. Die Einfärbung ist homogen und streifenfrei über die gesamte Lauflänge und Folienbreite.

[0042] Durch die synergistische Wirkung der Additive Bariumsulfat, UV-Stabilisator, optischer Aufheller und gegebenenfalls blauem Farbstoff ist die erfindungsgemäße weiß-opake Folie weißer, d.h. weniger gelbstichig, als eine nur mit Bariumsulfat ausgerüstete Folie.

[0043] Der E-Modul (ISO 527-1-2) der erfindungsgemäßen weiß-opaken Folie in Längsrichtung liegt bei größer/gleich 3300 N/mm², vorzugsweise bei größer/gleich 3600 N/mm². Ihr E-Modul (ISO 527-1-2) in Querrichtung liegt bei größer/gleich 4800 N/mm², vorzugsweise bei größer/gleich 5100 N/mm².

[0044] Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylenterephthalats, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt im Bereich zwischen 600 und 1100, vorzugsweise zwischen 700 und 1000.

[0045] Die intrinsische Viskosität IV (DCE) berechnet sich aus der Standardviskosität SV (DCE) wie folgt:

$$IV \text{ (DCE)} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ SV (DCE)} + 0,118$$

[0046] Die weiß-opake Polyethylenterephthalat-Folie, die mindestens Bariumsulfat, einen optischen Aufheller, einen UV-Stabilisator und gegebenenfalls blauen Farbstoffe enthält, kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein.

[0047] In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestens einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger Aufbau der Art A-B-A oder A-B-C bevorzugt ist.

[0048] Für die mehrschichtige Ausführungsform ist es wesentlich, daß das Polyethylenterephthalat der Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität besitzt wie das Polyethylenterephthalat der Deckschicht(en), die an die Kernschicht angrenzt(angrenzen).

[0049] In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten auch aus einem Polyethylennaphthalat-Homopolymeren oder aus einem Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat-Copolymeren oder einem Compound bestehen. In dieser besonderen Ausführungsform haben die Thermoplasten der Deckschichten ebenfalls eine ähnliche Standardviskosität wie das Polyethylenterephthalat der Kernschicht.

[0050] In der mehrschichtigen Ausführungsform sind das Bariumsulfat sowie der optische Aufheller und gegebenenfalls der blaue Farbstoff vorzugsweise in der Kernschicht enthalten. Bei Bedarf können aber auch die Deckschichten ausgerüstet sein.

[0051] In der mehrschichtigen Ausführungsform ist der UV-Stabilisator allerdings vorzugsweise in der bzw. den Deckschichten enthalten. Jedoch kann nach Bedarf auch die Kernschicht mit UV-Stabilisatoren ausgerüstet sein.

[0052] Anders als in der einschichtigen Ausführungsform bezieht sich bei der mehrschichtigen Ausführungsform die Mengenangabe der Additive auf das Gewicht der Thermoplasten in der mit dem/den Additiven ausgerüsteten Schicht.

[0053] Die Folie kann auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein.

[0054] Ganz überraschend haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas C165 Weather Ometer gezeigt, daß es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 µm bis 2 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten.

[0055] Dadurch werden die mit der bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten UV-stabilisierten, mehrschichtigen Folien im Vergleich zu den komplett UV-stabilisierten Monofolien wirtschaftlich interessant, da deutlich weniger UV-Stabilisator zum Erreichen einer vergleichbaren UV-Stabilität benötigt wird.

[0056] Bewitterungstests haben ergeben, daß die erfindungsgemäßen UV-stabilisierten Folien selbst nach 5 bis 7 Jahren (aus den Bewitterungstests hochgerechnet) Außenanwendung im allgemeinen keine erhöhte Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

[0057] Bei der Herstellung der Folie wurde festgestellt, daß sich die UV-stabilisierte Folie hervorragend in Längs- und in Querrichtung ohne Abrisse orientieren läßt. Desweiteren wurden keinerlei Ausgasungen des UV-Stabilisators im Produktionsprozess gefunden, was erfindungswesentlich ist, da die meisten UV-Stabilisatoren bei Extrusionstemperaturen über 260 °C störende, unangenehme Ausgasungen zeigen und damit untauglich sind.

[0058] Des weiteren ist die erfindungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilde, Labels oder anderer Werbeartikel eignet.

[0059] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

[0060] Erfindungsgemäß können das Bariumsulfat, der UV-Stabilisator, der optische Aufheller und gegebenenfalls der blaue Farbstoff direkt beim Thermoplast-Rohstoffhersteller eingearbeitet werden oder bei der Folienherstellung in den Extruder über die Masterbatch-Technologie zudosiert werden. Bevorzugt ist die Zudosierung des Bariumsulfats, des UV-Stabilisators, des optischen Aufhellers und gegebenenfalls des blauen Farbstoffes über die Masterbatch-Technologie. Die Additive werden dabei in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen der Thermoplast selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

[0061] Wichtig ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des/der Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so daß eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung und eine homogene Opazität erreicht werden.

[0062] Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus einem Polyesterrohstoff mit ggf. weiteren Rohstoffen sowie dem optischen Aufheller, dem UV-Stabilisator, dem Bariumsulfat, gegebenenfalls dem blauen Farbstoff und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis maximal 10 Gew.-% sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige, ggf. koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert und UV-stabil ausgerüstet ist und die andere Oberfläche kein Pigment und/oder UV-Stabilisator enthält. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

[0063] Bei dem bevorzugten Extrusionsverfahren zur Herstellung der Polyesterfolie wird das aufgeschmolzene Polyestermaterial durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese Folie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen erfindungsgemäß bei $T_g + 10\text{ K}$ bis $T_g + 60\text{ K}$ (mit T_g = Glasatemperatur), das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt erfindungsgemäß im Bereich von 2 bis 6, insbesondere von 2,5 bis 4,5, das der Querstreckung im Bereich von 2

EP 1 125 968 A1

bis 5, insbesondere von 3 bis 4,5, und das der ggf. durchgeführten zweiten Längsstreckung von 1,1 bis 3. Die erste Längsstreckung kann ggf. gleichzeitig mit der Querstreckung (Simultanstreckung) durchgeführt werden. Anschließend folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen im Bereich von 200 bis 260 °C, insbesondere von 220 bis 250 °C. Anschließend wird die Folie abgekühlt und aufgewickelt.

[0064] Es hat sich völlig unerwartet herausgestellt, daß die Verfahrensparameter der Längsstreckung eine wesentliche Einflussgröße darstellen, von der die optischen Eigenschaften (Transparenz) der Folie abhängen. Zu den Verfahrensparametern der Streckung in Längsrichtung gehören insbesondere das Längsstreckverhältnis und die Längsstrecktemperatur. Völlig überraschend konnte durch Variation des Längsstreckverhältnisses die Transparenz stark beeinflusst werden. Erhält man beispielsweise auf einer Folienanlage eine Folie, deren Transparenzwerte oberhalb der erfindungsgemäßen Werte liegen, so können erfindungsgemäße Folien mit niedrigerer Transparenz hergestellt werden, indem man in der Längsstreckung das Längsstreckverhältnis erhöht. Eine Erhöhung des Längsstreckverhältnisses um relativ 7 % ergab eine Reduzierung der Transparenz um relativ 15 bis 20 %.

[0065] Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für den Messebau und Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium und in Lebensmittelanwendungen.

[0066] Aufgrund der guten UV-Stabilität eignet sich die erfindungsgemäße Folie ebenfalls für Außenanwendungen, wie z.B. für Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor, Lichtwerbepprofile und im Verkehrssektor.

[0067] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0068] Die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

Meßmethoden

Oberflächenglanz

[0069] Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

Lichttransmission/Transparenz

[0070] Unter der Lichttransmission/Transparenz ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

[0071] Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Oberflächendefekte, homogene Einfärbung

[0072] Die Oberflächendefekte und die homogene Einfärbung werden visuell bestimmt.

Mechanische Eigenschaften

[0073] Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

SV (DCE), IV (DCE)

[0074] Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen. Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Gelbwert

[0075] Der Gelbwert YID ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen.

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität

[0076] Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

5	Testgerät	Atlas Ci 65 Weather Ometer
	Testbedingungen	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
	Bestrahlungszeit	1000 Stunden (pro Seite)
	Bestrahlung	0,5 W/m ² , 340 nm
10	Temperatur	63 °C
	Relative Luftfeuchte	50 %
	Xenonlampe	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
	Bestrahlungszyklen	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben, dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

15 [0077] In den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um einschichtige weiß-opake Folien, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

20 [0078] Alle Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Lichttransmission und des Glanzes geprüft.

Beispiel 1

25 [0079] Es wurde eine 50 µm dicke, weiß-opake Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat (RT49, KoSa, Deutschland) als Klarrohstoff, 18 Gew.-% Bariumsulfat (Blancfixe XR-HX, Sachtleben Chemie) als Pigment, 0,5% UV-Stabilisator (Tinuvin 1577, Ciba-Geigy, Basel) als Lichtschutzmittel, 200 ppm optischen Aufheller (Tinopal, Ciba-Geigy, Basel) und 40 ppm blauen Farbstoff (Sudanblau 2, BASF Ludwigshafen) enthielt.

[0080] Die Additive Bariumsulfat, UV-Stabilisator, optischer Aufheller und blauer Farbstoff wurden als Masterbatches zugegeben.

30 [0081] Das Masterbatch (1) setzte sich aus 64 Gew.-% Klarrohstoff und 36 Gew.-% Bariumsulfat zusammen. Das Masterbatch (2) bestand zu 20 Gew.-% UV-Stabilisator und zu 80 Gew.-% aus Klarrohstoff. Das Masterbatch (3) enthält neben Klarrohstoff 8000 ppm optischen Aufheller und 2000 ppm blauen Farbstoff.

[0082] Vor der Extrusion wurden 50 Gew.-% von Masterbatch (1), 2,5 Gew.-% von Masterbatch (2), 2,5 Gew.-% von Masterbatch (3) und 45 Gew.-% Klarrohstoff bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet und anschließend im Extruder aufgeschmolzen.

35 [0083] Das bei der Folienherstellung eingestellte Längsstreckverhältnis betrug exakt 3,1.

Beispiel 2

40 [0084] Beispiel 1 wurde wiederholt. Das Längsstreckverhältnis wurde aber auf 2,9 reduziert.

Beispiel 3

45 [0085] Die Rezepturierung entsprach der des Beispiels 1. Das Längsstreckverhältnis war allerdings auf 3,3 erhöht, während die eingestellten Längsstrecktemperaturen unverändert blieben.

Vergleichsbeispiel 1

[0086] Beispiel 2 wurde wiederholt. Jedoch wurde der Folie kein Masterbatch (3) zugegeben.

50

Vergleichsbeispiel 2

[0087] Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt. Jedoch wurde der Folie auch kein Masterbatch (2) zugegeben, d.h. die Folie enthielt als Additiv lediglich Bariumsulfat als Pigment.

55 [0088] Die nach den Beispielen 1 bis 3 hergestellten weiß-opaken PET-Folien und die Folien nach den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hatten das in der nachfolgenden Tabelle illustrierte Eigenschaftsprofil:

Tabelle

Eigenschaften	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Vgl. Bsp. 1	Vgl. Bsp. 2
Dicke [μm]	50	50	50	50	50
Oberflächenglanz 1. Seite	20	19	20	20	19
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	21	20	21	21	20
Lichttransmission/Transparenz [%]	19,3	22,7	16,4	22,8	22,6
Gelbzahl (YID)	18	18	18	24	25
E-Modul längs [N/mm^2]	3600	3650	3600	3550	3650
E-Modul quer [N/mm^2]	5200	5200	5150	5100	5200
Reißfestigkeit längs [N/mm^2]	150	155	155	160	150
Reißfestigkeit quer [N/mm^2]	240	240	230	230	240
Reißdehnung längs [%]	180	190	185	185	185
Reißdehnung quer [%]	65	65	60	65	65
Einfärbung	strahlend weiß	strahlend weiß	strahlend weiß	gelb- stichig	gelb- stichig

Ergebnisse des Bewitterungstests

[0089] Nach 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas CI 65 Weather Ometer unterschieden sich die Folien der Beispiele 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels 1 optisch kaum von nicht bewitterten Folien. Die mechanischen Eigenschaften waren im Vergleich zu unbewitterten Folien nahezu unverändert. Nach 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas CI 65 Weather Ometer wies die Folie aus Vergleichsbeispiel 2 an den Oberflächen Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil konnte daher nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigte die Folie eine visuell sichtbare höhere Gelbfärbung.

Patentansprüche

1. Weiß-opake Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 μm , die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mindestens Bariumsulfat als Pigment, mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und mindestens einen optischen Aufheller enthält.
2. Weiß-opake Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Polyethylennaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.
3. Weiß-opake Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bariumsulfat als Pigment in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, enthält und daß das Bariumsulfat dem Thermoplasten über die Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert wird.
4. Weiß-opake Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie den optischen Aufheller in Mengen im Bereich von 10 bis 50.000 ppm, insbesondere von 20 bis 30.000 ppm, besonders bevorzugt von 50 bis 25.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, enthält und daß der optische Aufheller dem Thermoplasten über die Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert wird.

EP 1 125 968 A1

5. Weiß-opake Folie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der optische Aufheller ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Bis-benzoxazole, Phenylcumarine und Bis-sterylbiphenyle, insbesondere Phenylcumarin, besonders bevorzugt Triazin-phenylcumarin.
- 5 6. Weiß-opake Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Thermoplasten, enthält, daß der UV-Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine und Mischungen von diesen, wobei 2-Hydroxybenzotriazole und Triazine bevorzugt sind, und daß der UV-Stabilisator dem Thermoplasten über die Masterbatch-Technologie bei der Folienherstellung zudosiert wird.
- 10 7. Weiß-opake Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen in Polyester löslichen blauen Farbstoff enthält ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Kobaltblau, Ultramarinblau, Anthrachinonfarbstoffe und Mischungen von diesen, insbesondere Sudanblau 2, und daß die Menge an blauem Farbstoff im Bereich von 10 bis 10.000 ppm, insbesondere von 20 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt von 50 bis 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
- 15 8. Weiß-opake Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bariumsulfat als gefälltes Bariumsulfat in Form von feinteiligem farblosen Pulver, mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,1 bis 5 µm, bevorzugt von 0,2 bis 3 µm, gemessen nach der Sedigraphmethode, enthält.
- 20 9. Weiß-Opake Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°) von größer/gleich 10, vorzugsweise größer/gleich 15, und eine Lichttransmission (Transparenz), gemessen nach ASTM-D 1003, von kleiner/gleich 30 %, vorzugsweise kleiner/gleich 25 %, besitzt.
- 25 10. Weiß-opake Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einschichtig oder mehrschichtig ist, wobei sie in der mehrschichtigen Ausführungsform mindestens eine Kernschicht und mindestens eine Deckschicht umfasst, und wobei ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.
- 30 11. Weiß-opake Folie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der mehrschichtigen Ausführungsform das Bariumsulfat, der UV-Stabilisator, der optische Aufheller und gegebenenfalls der blaue Farbstoff vorzugsweise in der Kernschicht enthalten sind.
- 35 12. Weiß-opake Folie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß auch die Deckschichten mit Bariumsulfat, UV-Stabilisator, optischem Aufheller und gegebenenfalls blauem Farbstoff ausgerüstet sind.
- 40 13. Weiß-opake Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen ist.
- 45 14. Verfahren zum Herstellen einer weiß-opaken Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, nach dem Extrusionsverfahren, bei dem das in einem Extruder aufgeschmolzene Thermoplastmaterial verdichtet, durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt, danach erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Strecktemperaturen in einem Bereich von $T_g + 10\text{ K}$ bis $T_g + 60\text{ K}$ eingestellt werden und daß das Streckverhältnis der Längsstreckung im Bereich von 2 bis 5, insbesondere von 2,5 bis 4,5, das der Querstreckung im Bereich von 2 bis 5, insbesondere von 3 bis 4,5, und das der ggf. durchgeführten zweiten Längsstreckung von 1,1 bis 3 eingestellt wird.
- 50 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen im Bereich von 200 bis 260 °C, insbesondere von 220 bis 250 °C durchgeführt wird.
- 55 16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die optischen Eigenschaften (Transparenz) der Folie durch die Verfahrensparameter der Streckung in Längsrichtung eingestellt werden, insbesondere durch Variation der Längsstrecktemperatur und/oder des Längsstreckverhältnisses.
17. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für Innenraumverkleidungen, für den Messebau und

EP 1 125 968 A1

Messeartikel, für Displays, für Schilder, für Etiketten, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiemedium und in Lebensmittelanwendungen.

- 5 **18.** Verwendung einer weiß-opaken Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für Außenanwendungen, wie Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor, Lichtwerbepprofile und im Verkehrssektor.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 2793

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 780 402 A (REMMINGTON TIMOTHY A) 25. Oktober 1988 (1988-10-25)	1-6, 8-11, 13-18	C08J5/18 B32B27/36
A	* Spalte 2, Zeile 33 - Spalte 3, Zeile 16 * * Spalte 3, Zeile 31 - Spalte 4, Zeile 51 * * Tabelle 1 * * Beispiele 1-14 *	7,12	
X	US 5 660 931 A (KIM MOON-SUN ET AL) 26. August 1997 (1997-08-26)	1-6,8,9, 13-18	
A	* Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 18 * * Spalte 5, Zeile 6 - Zeile 22 * * Seite 3, Zeile 28 - Zeile 38 *	7,10-12	
A	EP 0 857 749 A (TORAY INDUSTRIES) 12. August 1998 (1998-08-12) * Seite 8, Zeile 55 - Seite 9, Zeile 14 *	1-18	
A	US 4 921 670 A (DALLMANN HERMANN ET AL) 1. Mai 1990 (1990-05-01) * Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 36 *	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C08J B32B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Mai 2001	Prüfer Stinchcombe, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung als als betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischentitelatur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 2793

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-05-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4780402 A	25-10-1988	GB 1563591 A	26-03-1980
		CH 600380 A	15-06-1978
		DE 2647713 A	28-04-1977
		FR 2328986 A	20-05-1977
		IT 1123063 B	30-04-1986
		JP 1309887 C	26-03-1986
		JP 52054428 A	02-05-1977
		JP 60030930 B	19-07-1985
		LU 76046 A	01-12-1977
		NL 7611297 A, B,	26-04-1977
		BE 847639 A	25-04-1977
US 5660931 A	26-08-1997	KR 9710468 B	26-06-1997
		KR 123881 B	24-11-1997
		KR 151808 B	15-10-1998
		KR 141317 B	01-07-1998
		DE 19509823 A	21-09-1995
		JP 8048792 A	20-02-1996
EP 0857749 A	12-08-1998	WO 9805705 A	12-02-1998
		JP 3045112 B	29-05-2000
		JP 10100356 A	21-04-1998
		JP 10101918 A	21-04-1998
		JP 11001607 A	06-01-1999
US 4921670 A	01-05-1990	DE 3725568 A	09-02-1989

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82